

530614

107 APR 2005

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/035667 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 7/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011133

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Oktober 2003 (08.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 47 125.8 9. Oktober 2002 (09.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): INPROTEC AG [DE/DE]; Neuer Weg 1, 79423 Heitersheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Michael [DE/DE]; Fuchsstrasse 1, 79102 Freiburg (DE).
BARANYAI, Andreas [DE/DE]; In der Ziegelei 12, 79423 Heitersheim (DE). KUNZ, Martin [DE/DE]; Baslerstrasse 13/5, 79588 Efringen-Kirchen (DE).

(74) Anwälte: HAGEMANN, Heinrich usw.; Meissner, Bolte & Partner, Postfach 86 03 29, 81630 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING UV ABSORPTION LAYERS ON SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUSBILDUNG VON UV-ABSORBERSCHICHTEN AUF SUBSTRATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing UV absorption layers on organic or inorganic substrates. The inventive method consists in a) acting by a low-temperature plasma, or a corona discharge, or energy-rich radiation on an organic or inorganic substrate, b) in applying at least one radical forming initiator and at least one UV absorber containing at least one unsaturated ethylene group, and a synergist agent and/or an unsaturated ethylene compound eventually in the form of a molten material, solutions, suspensions or emulsions to said organic or inorganic substrates; and c) heating the coated substrate and/or irradiating it with electromagnetic waves. The inventive substrate provided with an UV absorption layer is also disclosed. Said method generally excludes vacuum conditions, a high energetic or thermal load, and the fracture of the UV absorber. Said invention makes it possible to produce transparent UV absorption layers which exhibit high adherence ability and whose properties are usefully modulated, for example like optical density.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Ausbildung von UV-Absorberschichten auf einem anorganischen oder organischen Substrat. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man a) auf das anorganische oder organische Substrat ein Niedertemperatur-Plasma, eine Corona-Entladung oder energiereiche Strahlung einwirken lässt, b) mindestens einen radikalbildenden Initiator und mindestens einen UV-Absorber, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, und gegebenenfalls in Form von Schmelzen, Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen mindestens einen Synergisten und/oder mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung auf das behandelte anorganische oder organische Substrat aufbringt, c) das beschichtete Substrat erwärmt und/oder mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt. Ferner betrifft die Erfindung ein nach diesem Verfahren mit einer UV-Absorberschicht versehenes Substrat. Dieses Verfahren schliesst Vakuumbedingungen und eine übermässige thermische oder energetische Belastung sowie Zerstörung des UV-Absorbers weitestgehend aus. Es werden gut haftende, klare transparente UV-Absorberschichten ausgebildet, deren Eigenschaften sich vorteilhaft steuern lassen, wie beispielsweise die optische Dichte.



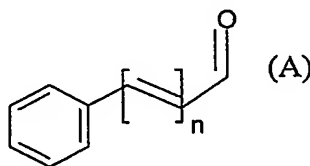
WO 2004/035667 A2

Verfahren zur Ausbildung von UV-Absorberschichten auf Substraten

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ausbildung einer zusammenhängenden UV-absorbierenden Schicht auf organischen oder anorganischen Substraten.

10 In der US-A-5 156 882 wird die Herstellung UV-absorbierender Schichten aus TiO_2 oder anderen Übergangsmetalloxiden beschrieben, die durch plasmaunterstützte Abscheidung erhalten werden. Ein Problem bei der Abscheidung anorganischer Oxide ist, dass meist nur eine ungenügende Haftung auf den Substraten erreicht wird und daher zusätzlich Zwischenschichten, beispielsweise aus SiO_2 , aufgebaut werden müssen. Diese UV-absorbierenden anorganischen Schichten sind in der Regel im sichtbaren Bereich nicht vollständig transparent, was für viele Anwendungen nachteilig ist.

15 Um diesen Nachteil zu beseitigen sind Versuche unternommen worden, zu UV-absorbierenden Beschichtungen zu gelangen, indem rein organische Schichten mittels Plasmaverfahren abgeschieden werden. So wird beispielsweise in DE-A-195 22 865 ein PECVD Verfahren ("plasma enhanced chemical vapor deposition") zur Herstellung
20 UV-absorbierender Schichten mit Verbindungen beschrieben, welche ein Strukturelement der Formel (A) enthalten.



25 JP 6-25448, vom 1. Februar 1994, beschreibt ein Verfahren zur Plasmapolymersation von bekannten UV-absorbern, wie Phenylsalicylaten, 2-Hydroxybenzophenonen, Hydroxyphenylbenzotriazolen und Cyanoacrylaten auf Polymermaterialien.

30 WO99/55471 beschreibt die plasmaunterstützte Vakuumabscheidung von Triazin UV-Absorbern, wobei die UV-Absorber verdampft und bei der Abscheidung auf dem Substrat gleichzeitig einem Plasma ausgesetzt werden. Der Prozess muss jedoch unter Vakuum ausgeführt werden und die Substanzen werden hohen Temperaturen (zum Ver-

dampfen) und Energien (UV-Licht und energiereiche Spezies aus dem Plasma) ausgesetzt.

Die plasmaunterstützte Abscheidung von organischen Verbindungen führt häufig zu unvorhersehbaren Änderungen der Strukturen auf molekularer Ebene. Insbesondere wenn funktionelle Gruppen im Molekül vorhanden sind, kommt es zu Abbaureaktionen und anderen Veränderungen. Im Plasma können funktionelle Gruppen leicht oxidiert oder abgespalten werden. Zudem können die eingesetzten Moleküle durch die im Plasma vorhandene kurzweilige Strahlung und energiereiche Spezies, wie Ionen und Radikale, völlig zerstört werden. Der abgeschiedene Film kann daher viel geringere oder vollständig andere Absorptionseigenschaften und damit auch andere Schutzeigenschaften aufweisen, als die ursprünglich eingesetzte Verbindung. Neben der Absorption kann sich auch die photochemische Beständigkeit der abgeschiedenen Verbindung im Film von derjenigen der ursprünglichen Verbindung unterscheiden, so dass die Langzeitschutzwirkung des abgeschiedenen Films erheblich von derjenigen abweichen kann, die man mit der ursprünglichen Verbindung in einer konventionellen Beschichtung erwarten würde.

Darüber hinaus erfordern die genannten Plasmatechniken eine Durchführung im Vakuum und damit aufwendige Apparaturen und Zeitraubende Prozeduren. Weiterhin müssen die aufzutragenden oder zu polymerisierenden Verbindungen verdampft und auf dem Substrat wieder kondensiert werden, was zu hohen thermischen Belastungen und in vielen Fällen zu Zersetzung führen kann. Außerdem sind die Verdampfungs- und Abscheideraten gering, so dass es schwierig und langwierig ist, Schichten mit einer ausreichenden Dicke und/oder einer entsprechend hohen Absorption zu erzeugen.

Es wurde nun überraschend ein Verfahren gefunden, das die Herstellung UV-absorbierender Schichten ohne die genannten Nachteile ermöglicht.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ausbildung einer zusammenhängenden UV-absorbierenden Schicht auf organischen oder anorganischen Substraten, wobei man a) auf das anorganische oder organische Substrat ein Niedertemperatur-Plasma, eine Corona-Entladung und/oder energiereiche Strahlung einwirken lässt, b) mindestens einen radikalbildenden Initiator und mindestens einen UV-Absorber, enthaltend mindes-

tens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, und gegebenenfalls in Form von Schmelzen, Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen mindestens einen Synergisten und/oder mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung auf das behandelte anorganische oder organische Substrat aufbringt, c) das beschichtete Substrat erwärmt und/oder mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt.

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen einerseits darin, dass sich durch diese Vorgehensweise Vakuumbedingungen umgehen lassen. Ferner wird eine übermäßige thermische oder energetische Belastung oder Zerstörung der UV-Absorber gänzlich vermieden. Gegenüber Spektren der UV-Absorber in Lösung zeigen die Absorptionsspektren der erzeugten Schichten keine Veränderung, was auf eine vollständige Erhaltung der Molekularstruktur hindeutet. Mit dem beschriebenen Verfahren bilden sich klare transparente Schichten auf den Substraten, die auch gut haften. In Kombination mit einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomeren oder Oligomeren) lassen sich die mechanischen Eigenschaften der erzeugten Schichten in weiten Bereichen variieren. Dicke UV-Absorberschichten sind schnell und einfach zu erhalten und die Steuerung der optischen Dichte ist ebenfalls vereinfacht. Durch Kombination mit Lichtschutzmitteln lässt sich die Schutzwirkung noch steigern.

Bei organischen Substraten, insbesondere bei Polymeren, wird bisher ein Schutz und eine Stabilisierung gegen die Schädigung durch UV-Strahlen dadurch erreicht, dass man UV-Absorbern in die Masse der Materialien einarbeitet. In oberflächennahen Bereichen hingegen ist eine hohe Konzentration der UV-Absorber wünschenswert, da dort die höchste Lichtintensität herrscht und folglich auch die Schädigung am größten ist. Um einen ausreichenden Schutz in oberflächennahen Bereichen zu erzielen muss eine relativ hohe Konzentration, bis zu 5 Gewichtsprozent, von UV-Absorber eingesetzt werden. Dabei wird der UV-Absorber gleichmässig im Material verteilt und ist auch dort vorhanden, wo kein oder nur noch wenig UV-Licht hin gelangen kann. Da das Licht nur eine begrenzte Eindringtiefe besitzt, kann es in tiefer gelegene Schichten nicht vordringen und dort wäre eine geringere Konzentration oder kein UV-Absorber nötig. Dies bedeutet, dass mit dem herkömmlichen Vorgehen zuviel Absorber eingesetzt werden muss. Mit dem hier beschriebenen Verfahren kann die Menge an einzusetzendem UV-Absorber deutlich reduziert werden, weil er sich dort befindet, wo er gebraucht wird, nämlich an der Materialoberfläche.

Die Substrate können in Form eines Pulvers, einer Faser, eines Files, eines Gewebes, einer Folie oder als Formkörper bzw. dreidimensionales Werkstück vorliegen. Bevorzugte Substrate sind synthetische oder natürliche Polymere, Metalloxide, Gläser, Halbleiter, Quarz oder Metalle oder Materialien, die diese enthalten. Besonders bevorzugte Substrate sind solche, die Homo-, Block-, Graft- und/oder Copolymere enthalten. Als Halbleitersubstrat ist insbesondere Silizium zu nennen, welches zum Beispiel in Form von "Wavern" vorliegen kann. Als Metalle sind insbesondere Aluminium, Chrom, Stahl, Vanadium, die für die Herstellung hochwertiger Spiegel wie beispielsweise Teleskopspiegel oder Autoscheinwerferspiegel verwendet werden, zu nennen. Besonders bevorzugt ist Aluminium.

Beispiele für natürliche und synthetische Polymere oder Kunststoffe sind nachstehend aufgeführt:

i) Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), (VLDPE) und (ULDPE);

ii) Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE);

iii) Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere

re mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden;

iv) Kohlenwasserstoffharze (z.B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke;

v) Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol);

vi) Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol;

vii) Pffropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind;

viii) Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes

oder chlorsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinyliden-chlorid-Vinylacetat;

ix) Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile;

x) Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere;

xi) Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen;

xii) Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern;

xiii) Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind;

xiv) Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden;

xv) Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte;

xvi) Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid

- oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gefropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme");
- xvii) Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole;
- xviii) Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester;
- xix) Polycarbonate und Polyestercarbonate;
- xx) Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone;
- xxi) Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze;
- xxii) Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.
- xxiii) Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen;
- xxiv) Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten;
- xxv) Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind;
- xxvi) Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z.B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z.B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden;
- xxvii) Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate;

xxviii) Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.

Bei natürlichen Polymeren sind Kohlefasern, Cellulose, Stärke, Baumwolle, Kautschuk, Kollophonium, Holz, Flachs, Sisal, Polypeptide, Polyaminosäuren und ihre Derivate als besonders bevorzugt zu nennen.

Bevorzugt handelt es sich bei dem synthetischen Polymer um ein Polycarbonat, Polyester, halogenhaltiges Polymer, Polyacrylat, Polyolefin, Polyamid, Polyurethan, Polystyrol und/oder Polyether.

Die Kunststoffe können in Form von Folien, Spritzgussteilen, Extrusionswerkstücken, Fasern, Filzen oder Geweben vorliegen. Neben Bauteilen für die Automobilindustrie können auch Gegenstände wie Brillen oder Kontaktlinsen mit einer UV-absorbierenden dünnen Schicht ausgestattet werden.

Möglichkeiten, Plasmen unter Vakuumbedingungen zu erhalten, sind vielfach in der Literatur beschrieben worden. Die elektrische Energie kann dabei auf induktivem oder kapazitivem Wege eingekoppelt werden. Es kann sich um Gleichstrom oder Wechselstrom handeln, wobei die Frequenz des Wechselstroms von wenigen kHz bis in den MHz-Bereich variieren kann. Eine Einspeisung im Mikrowellenbereich (GHz) ist ebenfalls möglich. Die Prinzipien der Plasmaerzeugung und Aufrechterhaltung werden zum Beispiel von A. T. Bell, „Fundamentals of Plasma Chemistry“ in „Technology and Application of Plasma Chemistry“, herausgegeben von J. R. Holahan und A. T. Bell, Wiley, New York (1974) oder von H. Suhr, Plasma Chem. Plasma Process 3(1),1, (1983) beschrieben.

Als Plasmagas kann sowohl ein Inertgas, als auch ein Gemisch aus Inertgas und Reaktivgas verwendet werden. Als primäre Plasmagase können beispielsweise He, Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, H₂, Wasserdampf oder Luft verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist an und für sich nicht empfindlich gegenüber der Einkopplung der elektrischen

Energie. Das Verfahren kann im Batch-Betrieb, beispielsweise in einer rotierenden Trommel oder bei Folien, Fasern oder Geweben im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden. Diese Verfahren sind bekannt und im Stand der Technik beschrieben.

5 Das Verfahren ist auch unter Corona-Entladungsbedingungen durchführbar. Corona Entladungen werden unter Normaldruckbedingungen erzeugt, wobei als ionisiertes Gas am häufigsten Luft verwendet wird. Prinzipiell sind jedoch auch andere Gase und Mi-
schungen möglich wie z.B. in COATING Vol. 2001, No. 12, 426, (2001) beschrieben. Der Vorteil von Luft als Ionisierungsgas bei Corona Entladungen liegt darin, dass in
10 einer nach außen offenen Apparatur gearbeitet und zum Beispiel eine Folie zwischen den Entladungs-Elektroden kontinuierlich durchgezogen werden kann. Solche Prozessanordnungen sind bekannt und z. B. in J. Adhesion Sci. Technol. Vol 7, No. 10, 1105, (1993) beschrieben. Dreidimensionale Werkstücke können mit einem Plasmafreistrahle behandelt werden, indem die Konturen unter Zuhilfenahme von Robotern abgefahren
15 werden.

Das Verfahren kann in einem weiten Druckbereich ausgeführt werden, wobei sich die Entladungscharakteristik mit zunehmendem Druck vom reinen Niedertemperatur-Plasma in Richtung Corona Entladung verschiebt und schließlich bei atmosphärischem
20 Druck von ca. 1000-1100 mbar in eine Corona Entladung übergeht.

Bevorzugt wird das Verfahren bei einem Prozessdruck von 10^{-6} mbar bis zu atmosphärischem Druck durchgeführt (1013 mbar), insbesondere bei atmosphärischem Druck als Corona-Verfahren. Vorzugsweise wird das Verfahren so durchgeführt, dass als Plasma-
25 gas ein Inertgas oder ein Gemisch eines Inertgases mit einem Reaktivgas verwendet wird. Wird eine Corona-Entladung eingesetzt, so wird als Gas bevorzugt Luft, CO_2 und/oder Stickstoff verwendet. Besonders bevorzugt werden H_2 , CO_2 , He, Ar, Kr, Xe, N_2 , O_2 oder H_2O einzeln oder als Gemisch als Plasmagase verwendet. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden erzielt, wenn die Behandlung des anorganischen oder orga-
30 nischen Substrats a) für eine Zeitdauer von 1 ms bis 300 s, besonders bevorzugt 10 ms bis 200 s, erfolgt.

Als radikalbildende Initiatoren kommen alle Verbindungen oder Mischungen von Verbindungen in Frage, die bei Erwärmung und/oder Bestrahlung mit elektromagnetischen

Wellen ein oder mehrere Radikale erzeugen. Dazu gehören neben den meist thermisch aktivierten Verbindungen oder Kombinationen wie beispielsweise Peroxide und Hydroperoxide (auch in Kombination mit Beschleunigern wie z.B. Aminen und/oder Cobaltsalzen), Aminoether (NOR-Verbindungen) auch photochemisch aktivierbare Verbindungen (z.B. Benzoin) oder Kombinationen von Chromophoren mit Co-Initiatoren (z.B. Benzophenon und tert. Amine) oder Mischungen davon. Ebenso sind Sensibilisatoren mit Co-Initiatoren (z.B. Thioxanthone mit tert. Aminen) oder Chromophoren (z.B. Thioxanthone mit Aminoketonen) einsetzbar. Redoxsysteme wie beispielsweise die Kombination von H_2O_2 mit Eisen(II)salzen können ebenfalls verwendet werden. Ebenso können Elektronentransfer-Paare wie beispielsweise Farbstoffe und Borate und/oder Amine zum Einsatz kommen. Als Initiator kann eine Verbindung oder Kombination von Verbindungen aus den Klassen der Peroxide, Peroxodicarbonate, Persulfate, Benzpinakole, Dibenzyle, Disulfide, Azoverbindungen, Redoxsysteme, Benzoin, Benzilketale, Acetophenone, Hydroxyalkylphenone, Aminoalkylphenone, Acylphosphinoxide, Acylphosphinsulfide, Acyloxyiminoketone, eine Peroxyverbindung, halogenierte Acetophenone, Phenylglyoxalate, Benzophenone, Oxime und Oximester, Thioxanthone, Camphorquinone, Ferrocene, Titanocene, Sulfoniumsalze, Iodoniumsalze, Diazoniumsalze, Oniumsalze, Boralkyle, Borate, Triazine, Bisimidazole, Polysilane und/oder Farbstoffe, sowie entsprechender Coinitiatoren und/oder Sensibilisatoren benutzt werden.

Bevorzugte Verbindungen sind: Dibenzoylperoxid, Benzoylperoxid, Dicumylperoxid, Cumylhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbonat, Methylethylketonperoxid, Bis(4-tert-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Ammoniumperoxomonosulfat, Ammoniumperoxydisulfat, Dikaliumpersulfat, Dinatriumpersulfat, N,N-Azobisisobutyronitril, 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentannitril), 2,2'-azobis(2-methylpropannitril), 2,2'-azobis(2-methylbutannitril), 1,1'-azobis(cyanocyclohexan), tert-Amylperoxobenzoat, 2,2'-Bis(tert-butylperoxy)butan, 1,1'-Bis(tert-butylperoxy)cyclohexan, 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexyn, 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, tert-Butylhydroperoxid, tert-Butylperacetat, tert-Butylperoxid, tert-Butylperoxybenzoat, tert-Butylperoxyisopropylcarbonat, Cyclohexanonperoxid, Lauroylperoxid, 2,4-Pentandionperoxid, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan, Di-(2-tert.-butyl-peroxyisopropyl)-benzol, Cobaltoctanoat, Dicyclopentadienylchrome, Peressigsäure, Benpinakol und Dibenzyl-deri-

vate wie Dimethyl-2,3-Diphenylbutan, 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan, Poly-1,4-diisopropyl- benzol, N,N Dimethyl Cyclohexyl Ammonium Dibutyl Dithiocarbamat, N-tert-butyl-2-benzothioazolesufenamid, Benzothiazyldisulfid und Tetrabenzylthiuramdisulfid.

5

Typische Beispiele für photoaktivierbare Systeme, die sowohl einzeln als auch in Gemischen verwendet werden können, sind nachstehend erwähnt. Zum Beispiel Benzophenone, Benzophenonderivate, Acetophenon, Acetophenonderivate, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketone oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, Dialkoxyaceto-phenone, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenone, wie z.B. (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, (4-Morpholino-benzoyl)-1-benzyl-1-dimethyl- amino-propan, 4-Aroyl-1,3-Dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, wie z.B. Benzildimethylketal, Phenylglyoxalate und Derivate davon, dimere Phenylglyoxalate, Monoacylphosphinoxide, wie z.B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Bisacylphosphinoxide, wie z.B. Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethyl-benzoyl)phenylphosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)-phosphinoxid, Trisacylphosphinoxide, Ferroceniumverbindungen oder Titanocene, wie beispielsweise (η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl)[1,2,3,4,5,6- η](1-methylethyl)benzene]iron(+)-hexafluorophosphat(-1) oder Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolophenyl)-titan. Sulfonium- und Iodoniums Salze wie z.B. Bis[4-(diphenylsulphonio)-phenyl]sulfidbishaexafluorophosphat, (4-isobutylphenyl)-p-tolyl-iodonium hexafluorophosphat.

10

15

20

25

30

Als Cointiatoren kommen zum Beispiel Photosensibilisatoren in Frage, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern und dadurch eine Beschleunigung der Photopolymerisation bewirken. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, insbesondere auch Isopropylthioxanthon, Anthrachinon- und 3-Acyldumarinderivate, Triazine, Coumarine, Terphenyle, Styrylketone, sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Campherchinon, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe. Als Cointiatoren sind auch tert. Amine, Thiole, Borate, Phenylglycine, Phosphine und andere Elektrondonatoren einsetzbar.

Weitere Beispiele für Photosensibilisatoren sind

i) Thioxanthone, wie

Thioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 2-Chlorothioxanthon, 2-Dodecylthioxanthon,
2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 1-Methoxycarbonylthioxanthon, 2-
5 Ethoxycarbonylthioxanthon, 3-(2-Methoxyethoxycarbonyl)thioxanthon, 4-
Butoxycarbonylthioxanthon, 3-Butoxycarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-Cyano-3-
chlorothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-chlorothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-
ethoxythioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-aminothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-
phenylsulfurylthioxanthon, 3,4-Di-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxycarbonyl]thioxanthon,
10 1-Ethoxycarbonyl-3-(1-methyl-1-morpholinoethyl)thioxanthon, 2-Methyl-6-
dimethoxymethylthioxanthon, 2-Methyl-6-(1,1-dimethoxybenzyl)thioxanthon, 2-
Morpholinomethylthioxanthon, 2-Methyl-6-morpholinomethylthioxanthon, N-
Allylthioxanthone-3,4-dicarboximid, N-Octylthioxanthon-3,4-dicarboximid, N-(1,1,3,3-
Tetramethylbutyl) thioxanthon-3,4-dicarboximid, 1-Phenoxythioxanthon, 6-
15 Ethoxycarbonyl-2-methoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methylthioxanthon, Thio-
xanthon-2-polyethylenglycolester, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-
2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid;

ii) Benzophenone, wie

Benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Methoxy benzophenon, 4,4'-
20 Dimethoxybenzophenon, 4,4'-Dimethylbenzophenon, 4,4'-Dichlorobenzophenon, 4,4'-
Dimethylaminobenzophenon, 4,4'-Diethylaminobenzophenon, 4-Methylbenzophenon,
2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-(4-Methylthiophenyl)-benzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-
methoxybenzophenon, Methyl-2-benzoylbenzoat, 4-(2-Hydroxyethylthio)-
benzophenon, 4-(4-Tolylthio)benzophenon, 4-Benzoyl-N,N,N-
25 trimethylbenzolmethanaminiumchlorid, 2-Hydroxy-3-(4-benzoylphenoxy)-N,N,N-tri-
methyl-1-propanaminiumchloridmonohydrat, 4-(13-Acryloyl-1,4,7,10,13-
pentaoxatridecyl)- benzophenon, 4-Benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-
propenyl)oxy]ethylbenzolmethanaminiumchlorid;

iii) 3-Acylkumarine, wie

30 3-Benzoylkumarin, 3-Benzoyl-7-methoxykumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(propoxy)-
kumarin, 3-Benzoyl-6,8-dichlorokumarin, 3-Benzoyl-6-chloro-kumarin, 3,3'-Carbonyl-
bis[5,7-di-(propoxy)kumarin], 3,3'-Carbonyl-bis(7-methoxykumarin), 3,3'-Carbonyl-
bis(7-diethylaminokumarin), 3-Isobutyroylkumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxy-kumarin,
3-Benzoyl-5,7-diethoxykumarin, 3-Benzoyl-5,7-dibutoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-

di(methoxyethoxy)-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(allyloxy)-kumarin, 3-Benzoyl-7-dimethylaminokumarin, 3-Benzoyl-7-diethylaminokumarin, 3-Isobutyryl-7-dimethylaminokumarin, 5,7-Dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-kumarin, 5,7-dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-kumarin, 3-Benzoylbenzo[f]-kumarin, 7-Diethylamino-3-thienoylkumarin,
5 3-(4-Cyanobenzoyl)-5,7-dimethoxykumarin;

iv) 3-(Aroylmethylen)thiazoline, wie

3-Methyl-2-benzoylmethylene- β -naphthothiazolin, 3-Methyl-2-benzoylmethylene-benzothiazolin, 3-Ethyl-2-propionylmethylen- β -naphthothiazolin;

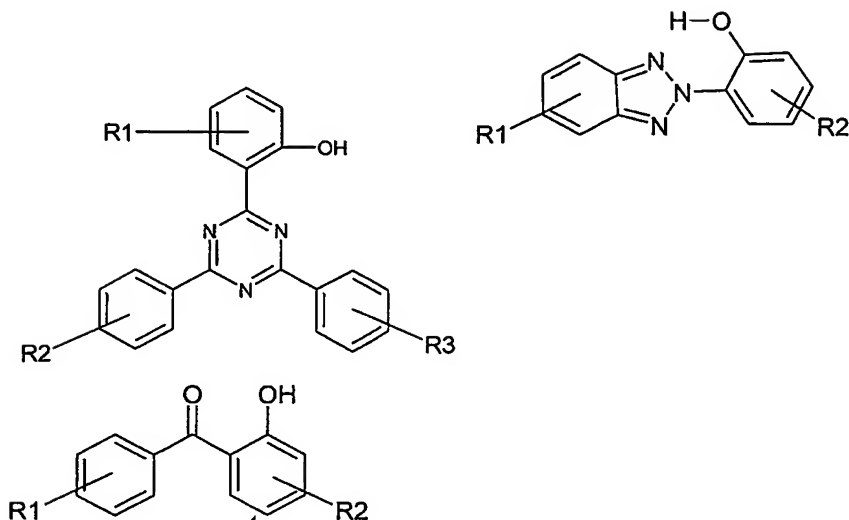
v) Andere Carbonylverbindungen, wie

10 Acetophenon, 3-Methoxyacetophenon, 4-Phenylacetophenon, Benzil, 2-Acetylnaphthalin, 2-Naphthaldehyd, 9,10-Anthrachinon, 9-Fluorenon, Dibenzosuberone, Xanthon, 2,5-Bis(4-diethylaminobenzyliden)cyclopentanon, α -(para-Dimethylaminobenzyliden)ketone, wie 2-(4-Dimethylaminobenzyliden)indan-1-on oder
15 3-(4-Dimethylamino-phenyl)-1-indan-5-yl-propenon, 3-Phenylthiophthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)phthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)phthalimid.

Als UV-Absorber kommen Verbindungen aus den Klassen der Hydroxyphenylbenzotriazole, Hydroxyphenyl-benzophenone, Oxalsäureamide, Triazine, Oxalanilide, Cyanoacrylate, Salicylsäuren, oder Hydroxyphenylpyrimidine in Frage.

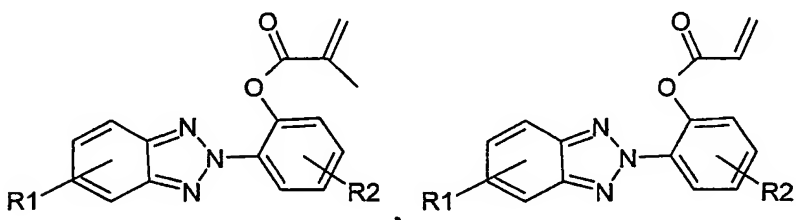
20 Als ethylenisch ungesättigte Gruppen kommen insbesondere solche in Betracht, die radikalisch polymerisiert werden können, neben Vinyl- und Vinylidengruppen sind insbesondere Acryl-, Methacryl-, Allyl-, Styryl und Vinylethergruppen zu nennen. Beispiele für Triazine mit ungesättigter Gruppe sind in WO 99/55471 beschrieben. EP 0 722
25 938 B1 beschreibt beispielsweise die Herstellung von Benzotriazolen mit ungesättigten Doppelbindungen. In US-A-4 880 859 sind ebenfalls Benzotriazole und Benzophenone mit ethylenisch ungesättigten Gruppen sowie Zimtsäurederivate beschrieben. Weitere entsprechende Benzotriazole sind in EP 0488 145 B1, EP 0747755 B1, US-A-5 334 235 und Research Disclosure Mai 1991 Pos. 32592 beschrieben.

Bevorzugt sind folgende Verbindungen:



5

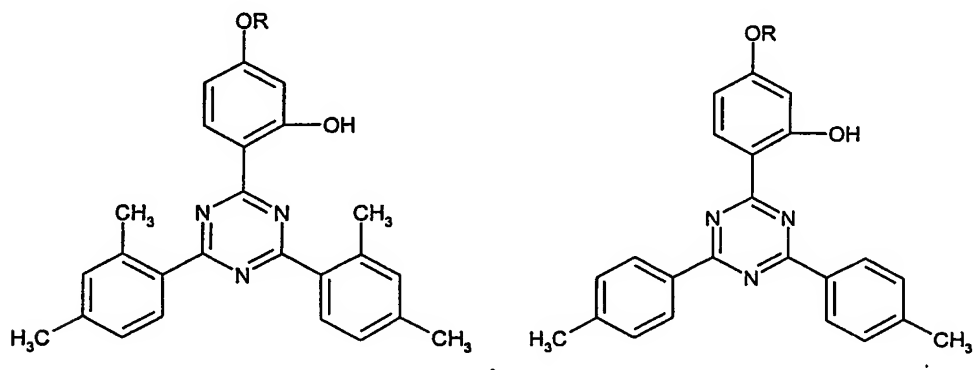
wobei R1 bis R3 unabhängig voneinander H, lineare oder verzweigte Alkylgruppen, substituierte oder unsubstituierte Arylgruppen oder direkt oder über Spacergruppen angebundene ethylenisch ungesättigte Gruppen sein können und



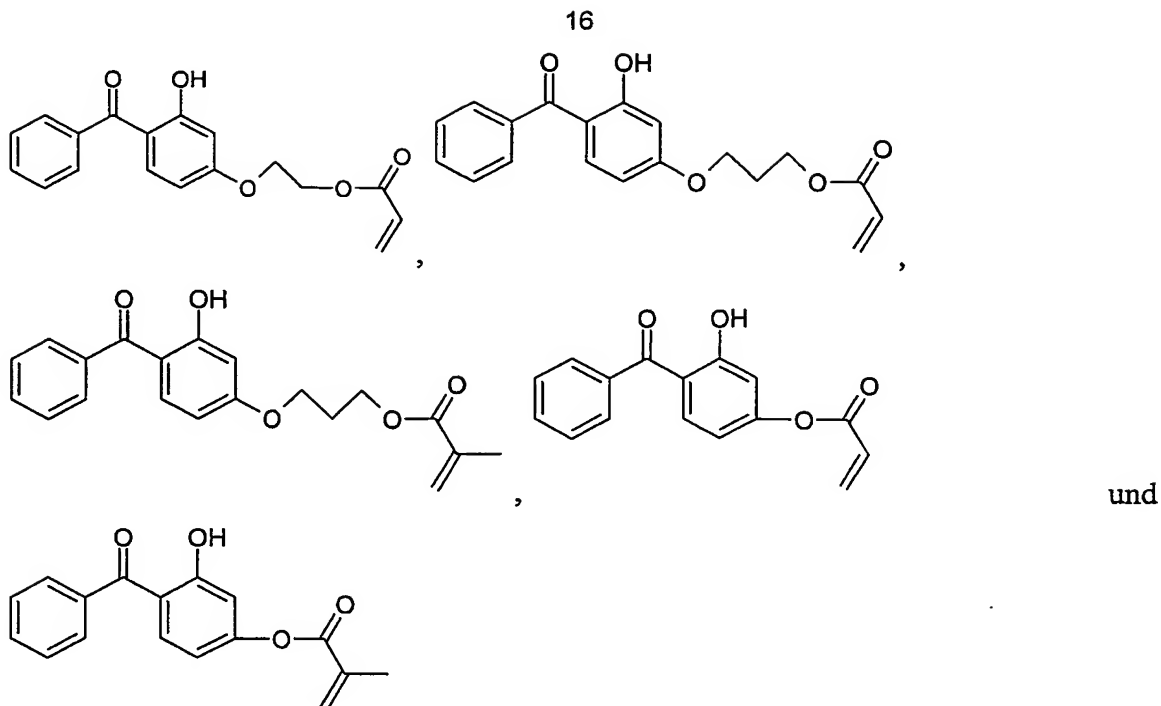
10

wobei R1 und R2 unabhängig voneinander H, lineare oder verzweigte Alkylgruppen, substituierte oder unsubstituierte Arylgruppen sein können.

Besonders bevorzugt sind folgende Verbindungen:



15



Ebenso sind folgende Verbindungen bevorzugt: α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-
 5 ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxyzimtsäuremethylester, α -Cyano- β -
 methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-
 zimtsäuremethylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin, N-
 (phthalimidomethyl)acrylamid, Vinylphenylacetat, 9-Vinylnanthracen, Phenylmethacry-
 lat, 2-Phenylethylacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 4-(2-Acryloxyethoxy)-2-
 10 hydroxybenzophenon, 3-Allyl-4-hydroxyacetophenone.

Die ethylenisch ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische
 Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermole-
 kular (oligomer, polymer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind
 15 Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-,
 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethyl-
 methacrylat. Interessant sind auch Siliconacrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril,
 Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylace-
 tat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-
 20 Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid. Besonders bevorzugt handelt es
 sich bei den ethylenisch ungesättigten Monomeren, Oligomeren und/oder Polymeren
 um mono-, di-, tri-, tetra- oder multi-funktionelle Vinylether, Acrylate und/oder Me-
 thacrylate.

Beispiele für Monomere mit Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)diphenylpropan-, Trimethylolpropantriacyrat, Pentaerythrittriacyrat oder -tetraacyrat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat, Tris(hydroxyethyl)isocyanuratriacyrat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di (4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolethantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritdiacylat, Dipentaerythrittriacylat, Dipentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritpentaacylat, Dipentaerythrithexaacylat, Tripentaerythritoctaacylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittritaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitaconat, Sorbit-triacylat, Sorbittetraacylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacylat, Sor-

bithexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglycol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

5 Als Komponente sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 10 1,4-Diamino-cyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethyltetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-15 acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)ethan, β -Methacryl-amidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und 20 Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die 25 aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

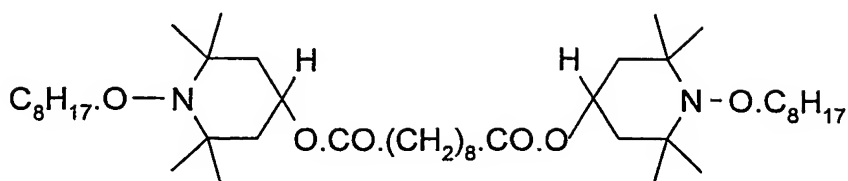
Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette 30 sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)-Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyal-

kyl(meth)acrylaten verestert sind.

Besonders bevorzugt wird als einfach oder mehrfach ungesättigte olefinische Verbindung eine Vinylether-, Acrylat- oder Methacrylatverbindung verwendet. Ganz besonders bevorzugt sind mehrfach ungesättigte Acrylatverbindungen, wie sie vorstehend bereits aufgeführt wurden.

Aus vielen Veröffentlichungen ist bekannt, dass UV-Absorber in Kombination mit anderen Stoffen (Synergisten) einen besonders effektiven Schutz ermöglichen. Derartige Synergisten können im Rahmen der Erfindung ebenfalls verwendet werden. Synergisten sind beispielsweise Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Peroxidzer-setzer etc. Synergisten sind beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der sterisch gehinderten Amine, Aminoether (>NOR-Verbindungen), Benzoxazine und/oder Thioether. Beispielfhaft seien einige Verbindungen genannt: Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)succinat, Bis-(1, 2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2, 6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6, 6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2, 6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-penta-methyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion,

21



und Reaktionsproduk-

te von N,N'-Ethan-1,2-diylbis(1,3-propandiamin), Cyclohexan, peroxidiertem 4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazin.

5 Grundsätzlich gilt, dass es vorteilhaft ist, die UV-Absorber enthaltenden Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen so rasch wie möglich aufzubringen. Für viele Zwecke kann es aber auch akzeptabel sein, den Schritt b) mit einer zeitlichen Verzögerung durchzuführen. Bevorzugt jedoch wird der Verfahrensschritt b) unmittelbar oder inner-

10

Die Aufbringung der UV-Absorber enthaltenden Schmelzen, Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Das Aufbringen kann durch Tauchen, Aufsprühen, Aufstreichen, Aufpinseln, Aufrakeln, Aufrollen, Aufwalzen, Aufdrucken, Aufschleudern und Aufgießen geschehen.

15

In den aufzutragenden Flüssigkeiten sind die Initiatoren vorzugsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 20%, insbesondere von 0,1 bis 5%, und die UV-Absorber in Konzentrationen von 0,1 bis 99%, insbesondere von 0,1 bis 50%, enthalten. Die ethylenisch ungesättigten Verbindungen liegen vorzugsweise in diesen Flüssigkeiten in Konzentrationen von 0,1 bis 50%, vorzugsweise von 0,1 bis 30%, vor.

20

Bei Mischungen von UV-Absorbern untereinander, mit Lichtschutzmitteln und/oder ethylenisch ungesättigten Verbindungen sind alle möglichen Mischungsverhältnisse brauchbar. Je nach Art der späteren Verwendung werden diese Verhältnisse aufeinander

25

abgestimmt, um die optischen, mechanischen und /oder anderen erforderlichen Eigenschaften zu optimieren.

Die den UV-Absorber enthaltenden Flüssigkeiten, können zusätzlich noch andere Stoffe wie z.B. Entschäumer, Emulgatoren, Tenside, Antifoulingmittel, Netzmittel und andere

30

in der Lack- und Farbenindustrie gebräuchliche Zusatzstoffe enthalten.

Die Dicke der aufgetragenen Schicht im trockenen Zustand wird ebenfalls den Erfordernissen der späteren Verwendung angepasst und reicht von einer monomolekularen Schicht bis zu 2 mm, vorzugsweise von 1 bis 1000 μm .

5

Grundsätzlich ist es vorteilhaft, die UV-Absorber enthaltenden Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen so rasch wie möglich zu erwärmen, zu trocknen oder zu bestrahlen, denn durch diesen Schritt wird die Schicht fixiert und stabilisiert. Für viele Zwecke kann es aber auch akzeptabel sein, den Schritt c) mit einer zeitlichen Verzögerung durchzuführen. Bevorzugt jedoch wird der Verfahrensschritt c) unmittelbar oder innerhalb von 24 Stunden nach dem Verfahrensschritt b) durchgeführt.

10

15

Zur Erwärmung/Trocknung von Beschichtungen sind vielfältige Möglichkeiten bekannt und sie können alle im beanspruchten Verfahren verwendet werden. So ist beispielsweise der Einsatz von warmen Gasen, IR-Strahlern, Öfen, beheizten Walzen und/oder mit Mikrowellen möglich. Die Temperaturen, die dazu verwendet werden richten sich nach der Temperaturstabilität der eingesetzten Materialien und bewegen sich in der Regel zwischen 0 und 300°C, bevorzugt werden sie zwischen 0 und 200°C liegen. Gegebenenfalls wird ein Trocknungsschritt vorgeschaltet.

20

25

30

Beim Vorliegen von besonders temperaturempfindlichen Materialien kann eine Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen vorteilhaft sein. Dabei ist darauf zu achten, dass ein Initiator verwendet wird, der auch in solchen Wellenlängenbereichen absorbiert, in denen der UV-Absorber keine oder nur eine geringe Absorption aufweist. Gegebenenfalls wird ein Trocknungsschritt vorgeschaltet. Eine Bestrahlung der Beschichtung kann mit allen Quellen durchgeführt werden, die elektromagnetische Wellen mit Wellenlängen emittieren, welche von den verwendeten Photoinitiatoren absorbiert werden können. Dies sind in der Regel Quellen, die elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen im Bereich von 200 nm bis 20000 nm emittieren. Neben gebräuchlichen Strahlern und Lampen sind auch Laser und LEDs (Light Emitting Diode) einsetzbar. Die Belichtung kann flächig oder partiell erfolgen. Partielle Belichtung ist dann von Vorteil, wenn nur bestimmte Bereiche zur Haftung gebracht werden sollen. Die Bestrahlung kann auch mit Elektronenstrahlen durchgeführt werden. Die Bestrahlung kann flächig und/oder partiell, beispielsweise mittels Belichtung durch eine Maske oder mittels La-

serstrahlen, erfolgen. Damit ist es möglich nur in bestimmten Bereichen eine Fixierung und Stabilisierung der Beschichtung zu erzielen. In unbelichteten Bereichen könnte die Schicht wieder abgewaschen und so eine Strukturierung erreicht werden.

- 5 Die Erwärmung/Trocknung und/oder Bestrahlung kann unter Luft oder unter Inertgas durchgeführt werden. Als Inertgas kommt Stickstoffgas in Frage, aber auch andere Inertgase wie CO₂ oder Argon, Helium etc. oder Mischungen davon können verwendet werden. Entsprechende Anlagen und Geräte sind dem Fachmann bekannt und im Handel erhältlich. Die Erwärmung/Trocknung kann jedoch auch ohne Inertgas, also in Luft,
10 durchgeführt werden.

- Weiterhin werden Substrate mit UV-Absorberschichten, sowie Beschichtungen, hergestellt nach einem der vorgehend beschriebenen Verfahren, beansprucht. Diese Beschichtungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie im Absorptionsmaximum des UV-Absorbers eine optische Dichte von 0,1 bis 6, vorzugsweise von 0,5 bis 4, besonders
15 bevorzugt von 1 bis 3 aufweist. In diesen Beschichtungen macht der UV-Absorberanteil mindestens 10%, vorzugsweise mindestens 15%, besonders bevorzugt mindestens 20% aus.

- 20 Die mit UV-Absorber versehenen Substrate können vielseitig verwendet werden. Im Vordergrund stehen dabei sicherlich Anwendungen in welchen ein UV-Schutz erzielt werden soll. Der Schutz kann eine Oxidation, Verfärbung, Bleichung oder andere Schädigung vermindern oder verhindern. Das kann in Form von Folien erfolgen, die entweder permanent oder temporär auf ein weiteres Substrat aufgebracht werden oder es um-
25 hüllen. So sind sie als Schutz- und/oder Verpackungsmaterialien für Lebensmittel, Chemikalien, Pharmazeutika, Textilien, Tierfutter, Kosmetika, Gläser, Kunststoffprodukte, Lacke und Farben (flüssig oder bereits getrocknet/gehärtet), Druckplatten, Agrochemikalien, Düngemittel, tiermedizinische und tierhygienische Produkte einsetzbar. Weiterhin können solche Folien auch zum Schutz von bedruckten Materialien wie beispielsweise Papieren, Fotografien, Plakaten, Planen, Stickern, Aufklebern, Werbeflä-
30 chen, Leuchtreklamen, Sportartikel, Bildschirmen, etc. eingesetzt werden, um in erster Linie die Farbqualität zu erhalten und die Lebensdauer zu verlängern. Auch in Form von Gewächshausfolien und anderen Sonnen- und UV-Schutzanwendungen (beispielsweise Wegwerffolien für Solarien) erfüllen die beschriebenen Folien ihre Schutzfunktio-

on.

Die mit UV-Absorber versehenen Substrate können auch in Form von Behältern, z.B. Flaschen, Dosen, Eimern etc., eingesetzt werden und zum Schutz von Lebensmitteln, Chemikalien, Pharmazeutika, Textilien, Tierfutter, Kosmetika, Gläsern, Kunststoffprodukten, Lacken und Farben (flüssig oder bereits getrocknet/gehärtet), Agrochemikalien, Herbizide, Fungizide, Düngemitteln, tiermedizinischen und tierhygienischen Produkten dienen.

Verwendungsmöglichkeiten in Form dreidimensionaler Bauteile sind beispielsweise: Streuscheiben für Lampen und/oder Scheinwerfer, Kunststofffenster, Automobilteile, Sportgeräte, Behälter, etc.

Eine weitere Anwendung stellt die Verwendung der mit UV-Absorber versehenen Substrate als Filter dar. Über die Variation der Schichtdicke und/oder der optischen Dichte der UV-Absorberschicht auf organischen oder anorganischen Gläsern können definierte Transmissionswerte eingestellt werden. Filter dieser Art sind insbesondere in optischen Anwendungen einsetzbar, beispielsweise in der Fotografie, Mikroskopie, oder in Form von Linsen, Brillen, Kontaktlinsen, Lupen, Teleskopen, Bildschirmen, Ferngläsern und Spiegeln. Auch in Vergrößerungsgeräten, Kopierern, Projektoren, Lampen, Solarien, Beleuchtungs- und Belichtungsgeräten liegen Einsatzmöglichkeiten für solche Filter.

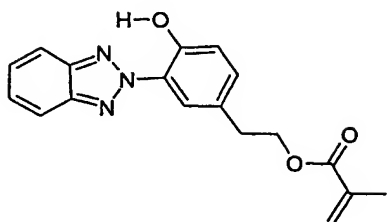
Ebenso werden Produkte, die mit einer Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche versehen sind, beansprucht.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1:

Eine transparente Polyvinylchloridfolie (250 μm) wird mittels einer Keramikelektrode (Handcoronastation Typ CEE 42-0-1 MD, Breite 330 mm, Firma SOFTAL) im Abstand von ca. 1-2 mm und bei einer Leistung von 600 W und einer Behandlungsgeschwindigkeit von 10 cm/s an Luft viermalig coronabehandelt. Auf die behandelte Seite der Folie wird eine ethanolische Lösung, die 0,7 % des UV-Absorbers mit folgender Strukturfor-

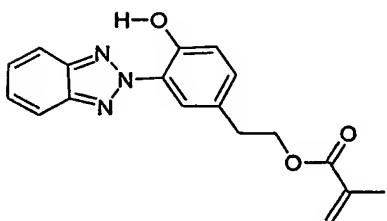
mel



und 0,35% 1,1 Azobis(Cyclohexanecarbonitril) enthält, aufgebracht, indem sie mittels
5 eines 4 µm Rakels (Erichsen) aufgezogen wird. Die Proben werden kurz gelagert, bis
der Alkohol verdunstet und die Proben trocken sind. Danach werden sie im Trocken-
schrank für 15 Minuten bei 80°C gelagert. Es werden transparente Beschichtungen er-
halten und im Transmissionsmodus aufgezeichnete UV-Vis Spektren sind mit Lösungs-
spektren identisch und zeigen den für den UV-Absorber charakteristischen Absorpti-
10 onsppeak bei 345 nm.

Beispiel 2:

Eine transparente Polyvinylchloridfolie (250 µm) wird mittels einer Keramikelektrode-
(Handcoronastation Typ CEE 42-0-1 MD, Breite 330 mm, Firma SOFTAL) im Abstand
15 von ca. 1-2 mm und bei einer Leistung von 600 W und einer Behandlungsgeschwindig-
keit von 10 cm/s an Luft viermalig coronabehandelt. Auf die behandelte Seite der Folie
wird eine ethanolische Lösung, die 0,7 % des UV-Absorbers mit folgender Strukturfor-
mel

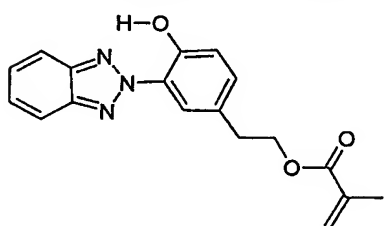


und 0,35% 1,1 Azobis(Cyclohexanecarbonitril) enthält, aufgebracht, indem sie mittels
eines 4 µm-Rakels (Erichsen) aufgezogen wird. Die Proben werden kurz gelagert, bis
der Alkohol verdunstet und die Proben trocken sind. Danach werden sie mittels eines
UV-Prozessors (Fusion Systems) mit einer mikrowellenangeregten Hg-Lampe und einer
25 Leistung von 120 W/cm bei einer Bandgeschwindigkeit von 5 m/min bestrahlt. Es wer-
den transparente Beschichtungen erhalten und im Transmissionsmodus aufgezeichnete

UV-Vis Spektren sind mit Lösungsspektren identisch und zeigen den für den UV-Absorber charakteristischen Absorptionspeak bei 345 nm.

Beispiel 3:

- 5 Eine transparente Polyethylenfolie (150 μm) wird mittels einer Keramikelektrode (Handcoronastation Typ CEE 42-0-1 MD, Breite 330 mm, Firma SOFTAL) im Abstand von ca. 1-2 mm und bei einer Leistung von 250 W und einer Behandlungsgeschwindigkeit von 10 cm/s an Luft 4-malig coronabehandelt. Auf die behandelte Seite der Folie wird eine Aceton Lösung, die 5 % des UV-Absorbers mit folgender Strukturformel



10

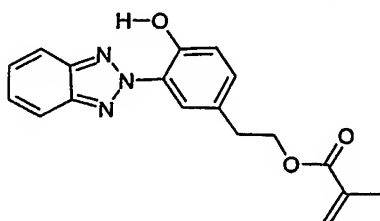
- sowie 1% 1,1 Azobis(Cyclohexanecarbonitril) und 2,5% Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat-triacrylat enthält, aufgebracht, indem sie mittels eines 50 μm Rakels (Erichsen) aufgezogen wird. Die Proben werden gelagert, bis das Aceton verdunstet und die Proben trocken sind. Danach bei 80°C im Trockenschrank eine Stunde gehärtet. Die oben genannte Lösung wird ein zweites Mal aufgetragen und auf die beschriebene Weise gehärtet. Es werden transparente, stabile Beschichtungen erhalten und im Transmissionsmodus aufgezeichnete UV-Vis Spektren ergeben im Bereich von 290 nm bis 360 nm optische Dichten von 1,5 bis 2,5.

15

20 Beispiel 4:

- Eine transparente Polyethylenfolie (150 μm) wird mittels einer Keramikelektrode (Handcoronastation Typ CEE 42-0-1 MD, Breite 330 mm, Firma SOFTAL) im Abstand von ca. 1-2 mm und bei einer Leistung von 250 W und einer Behandlungsgeschwindigkeit von 10 cm/s an Luft 4-malig coronabehandelt. Auf die behandelte Seite der Folie wird eine Aceton Lösung, die 5 % des UV-Absorbers mit folgender Strukturformel

25



sowie 1% Acrylsäure 2-[4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)-phenoxy]-ethylester und 1% Tris (2-hydroxyethyl)isocyanuratriacrylat enthält, aufgebracht, indem sie mittels eines 50 µm Rakels (Erichsen) aufgezogen wird. Die Proben werden gelagert, bis das Aceton verdunstet und die Proben trocken sind. Danach werden sie mittels eines UV-Prozessors (Fusion Systems) mit einer mikrowellenangeregten Hg-Lampe und einer Leistung von 120 W/cm bei einer Bandgeschwindigkeit von 5 m/min 4-malig bestrahlt. Die oben genannte Lösung wird ein zweites Mal aufgetragen und auf die beschriebene Weise gehärtet. Es werden transparente, stabile Beschichtungen erhalten und im Transmissionsmodus aufgezeichnete UV-Vis Spektren ergeben im Bereich von 285 nm bis 360 nm optische Dichten von 1,5 bis 2,4.

* * *

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Ausbildung von UV-Absorberschichten auf einem anorganischen oder organischen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) auf das anorganische oder organische Substrat ein Niedertemperatur-Plasma, eine Corona-Entladung oder energiereiche Strahlung einwirken läßt,
- 10 b) mindestens einen radikalbildenden Initiator und mindestens einen UV-Absorber, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, und gegebenenfalls in Form von Schmelzen, Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen mindestens einen Synergisten und/ oder mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung auf das behandelte anorganische oder organische Substrat aufbringt,
- 15 c) das beschichtete Substrat erwärmt und/oder mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat in Form eines Pulvers, einer Faser, eines Filzes, eines Gewebes, einer Folie oder eines Formkörpers beschichtet wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein synthetisches Polymer, ein natürliches Polymer, ein Metalloxid, ein Glas, ein Halbleiter, Quarz oder ein Metall ist oder dieses Material enthält.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein Homo-, Block-, Graft- und/oder Copolymer ist oder enthält.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Substrat ein Polycarbonat, Polyester, halogenhaltiges Polymer, Polyacrylat, Polyolefin, Polyamid, Polyurethan, Polystyrol und/oder Polyether ist oder enthält.
6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Initiator ein Peroxid, Peroxodicarbonat, Persulfat, Benzpinakol, Dibenzyl, Disulfid, ein Azoverbindung, ein Redoxsystem, Benzoin, Benzilketal, Ace-

tophenon, Hydroxyalkylphenon, Aminoalkylphenon, Acylphosphinoxid, Acylphosphinsulfid, Acyloxyiminoketon, eine Peroxyverbindung, ein halogeniertes Acetophenon, Phenylglyoxylat, Benzophenon, Oxim, Oximester, Thioxanthon, Ferrocen, Titanocen, Sulfoniumsalz, Iodoniumsalz, Diazoniumsalz, Oniumsalz, Borat, Triazin, Bisimidazol, Polysilan und/oder Farbstoff eingesetzt wird, wobei gegebenenfalls zusätzlich Coinitiatoren und/oder Sensibilisatoren vorliegen.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als UV-Absorber ein Hydroxyphenyl-benztriazol, Hydroxyphenylbenzophenon, Oxalsäureamid, Triazin, Oxalanilid, Cyanoacrylat, Salicylsäure und/oder Hydroxyphenylpyrimidin eingesetzt wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Synergist ein sterisch gehindertes Amin, ein Aminoether (>NOR-Verbindung), Benzoxazin und/oder Thioether vorliegt.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ethylenisch ungesättigte Verbindung in Form eines Monomers, Oligomers und/oder Polymers eingesetzt wird.

10. Verfahren nach Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die ethylenisch ungesättigten Monomeren, Oligomeren und/oder Polymeren mono-, di-, tri-, tetra- oder multifunktionelle Vinylether, Acrylate und/oder Methacrylate sind.

11. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Plasmagas ein Inertgas oder ein Gemisch aus Inertgas und Reaktivgas verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass Luft, H₂, N₂, He, Ar, Kr, Xe, O₂ und/oder H₂O als Plasmagas bzw. als Gemisch aus Inertgas und Reaktivgas verwendet wird.

13. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die im Verfahrensschritt b) eingesetzte Flüssigkeit die Initiatoren in einer

Menge von etwa 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, enthält.

14. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die im Verfahrensschritt b) eingesetzte Flüssigkeit die UV-Absorber in einer Menge von etwa 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,1 bis 50 Gew.-%, enthält.

15. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die im Verfahrensschritt b) eingesetzte Flüssigkeit die ethylenisch ungesättigte Verbindung in einer Menge von etwa 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,1 bis 30 Gew.-%, enthält.

16. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die im Verfahrensschritt b) eingesetzte Flüssigkeit übliche Zusatzstoffe der Lackindustrie, insbesondere Entschäumer, Emulgatoren, Tenside, Antifoulingmittel und/oder Netzmittel, enthält.

17. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die UV-Absorberschicht im trockenen Zustand in einer Dicke von einer monomolekularen Schicht bis zu 2mm, insbesondere in einer Dicke von etwa 1 bis 1000 µm, ausgebildet wird.

18. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt c) in Öfen, mit warmen Gasen, beheizten Walzen, IR-Strahlern und/oder mit Mikrowellen zum Aktivieren des Initiators erwärmt wird, wobei gegebenenfalls ein Trocknungsschritt vorgeschaltet wird.

19. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Bestrahlen im Verfahrensschritt c) mit elektromagnetischen Strahlen einer Wellenlänge von 200 nm bis 20000 nm oder mit elektronischen Strahlen durchgeführt wird, wobei gegebenenfalls ein Trocknungsschritt vorgeschaltet wird.

20. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritt c) in einer Inertgasatmosphäre oder in Luft durch-

geführt wird.

21. Substrate mit UV-Absorberschichten, erhältlich nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche.

5

22. Substrat nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die UV-Absorberschicht im Absorptionsmaximum des UV-Absorbers eine optische Dichte von etwa 0,1 bis 6, insbesondere von etwa 0,5 bis 4, aufweist.

10

23. Substrat nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die optische Dichte etwa 1 bis 3 beträgt.

15

24. Substrat nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorberanteil in der UV-Absorberschicht mindestens etwa 10 Gew.-%, insbesondere mindestens etwa 15 Gew.-%, beträgt.

25. Substrat nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorberanteil mindestens etwa 20 Gew.-% beträgt.

20

26. Verwendung des Substrats nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 21 bis 25 als Schutzschicht und/oder Filter, insbesondere für optische Zwecke.

* * *

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/035667 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B05D 3/06**,
3/14, C08J 7/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011133

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Oktober 2003 (08.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 47 125.8 9. Oktober 2002 (09.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **INPROTEC AG** [DE/DE]; Neuer Weg 1, 79423 Heitersheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAUER, Michael**
[DE/DE]; Fuchsstrasse 1, 79102 Freiburg (DE).
BARANYAI, Andreas [DE/DE]; In der Ziegelei 12,
79423 Heitersheim (DE). **KUNZ, Martin** [DE/DE];
Baslerstrasse 13/5, 79588 Efringen-Kirchen (DE).

(74) Anwälte: **HAGEMANN, Heinrich** usw.; Meissner, Bolte
& Partner, Postfach 86 03 29, 81630 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 21. Mai 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING UV ABSORPTION LAYERS ON SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUSBILDUNG VON UV-ABSORBERSCHICHTEN AUF SUBSTRATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing UV absorption layers on organic or inorganic substrates. The inventive method consists in a) acting by a low-temperature plasma, or a corona discharge, or energy-rich radiation on an organic or inorganic substrate, b) in applying at least one radical forming initiator and at least one UV absorber containing at least one unsaturated ethylene group, and a synergist agent and/or an unsaturated ethylene compound eventually in the form of a molten material, solutions, suspensions or emulsions to said organic or inorganic substrates; and c) heating the coated substrate and/or irradiating it with electromagnetic waves. The inventive substrate provided with an UV absorption layer is also disclosed. Said method generally excludes vacuum conditions, a high energetic or thermal load, and the fracture of the UV absorber. Said invention makes it possible to produce transparent UV absorption layers which exhibit high adherence ability and whose properties are usefully modulated, for example like optical density.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Ausbildung von UV-Absorberschichten auf einem anorganischen oder organischen Substrat. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man a) auf das anorganische oder organische Substrat ein Niedertemperatur-Plasma, eine Corona-Entladung oder energiereiche Strahlung einwirken lässt, b) mindestens einen radikalbildenden Initiator und mindestens einen UV-Absorber, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, und gegebenenfalls in Form von Schmelzen, Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen mindestens einen Synergisten und/oder mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung auf das behandelte anorganische oder organische Substrat aufbringt, c) das beschichtete Substrat erwärmt und/oder mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt. Ferner betrifft die Erfindung ein nach diesem Verfahren mit einer UV-Absorberschicht versehenes Substrat. Dieses Verfahren schliesst Vakuumbedingungen und eine übermässige thermische oder energetische Belastung sowie Zerstörung des UV-Absorbers weitestgehend aus. Es werden gut haftende, klare transparente UV-Absorberschichten ausgebildet, deren Eigenschaften sich vorteilhaft steuern lassen, wie beispielsweise die optische Dichte.

WO 2004/035667 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D3/06 B05D3/14 C08J7/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 099 122 A (CHABRECEK PETER ET AL) 8 August 2000 (2000-08-08) column 2, line 35 -column 3, line 57 column 21, line 1-46; claims 10,11	1-26
X	WO 01 58971 A (CIBA SC HOLDING AG ;BAUER MICHAEL (DE); KUNZ MARTIN (DE)) 16 August 2001 (2001-08-16) page 3-10 page 15-25	1-25
X	WO 00 24527 A (MISEV LJUBOMIR ;CIBA SC HOLDING AG (CH); BAUER MICHAEL (DE); KUNZ) 4 May 2000 (2000-05-04) page 22-28; claim 1	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 2004

Date of mailing of the international search report

06/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Connor, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11133

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6099122	A	08-08-2000	AT 176915 T 15-03-1999
			AT 173742 T 15-12-1998
			AT 184812 T 15-10-1999
			AT 180185 T 15-06-1999
			AU 4251496 A 24-07-1996
			AU 692979 B2 18-06-1998
			AU 4251596 A 24-07-1996
			AU 701751 B2 04-02-1999
			AU 4251696 A 24-07-1996
			AU 698098 B2 22-10-1998
			AU 4387496 A 24-07-1996
			BR 9510122 A 30-12-1997
			BR 9510292 A 11-11-1997
			BR 9510415 A 19-05-1998
			BR 9510434 A 13-10-1999
			CA 2208710 A1 11-07-1996
			CA 2208967 A1 11-07-1996
			CA 2208977 A1 11-07-1996
			CA 2208996 A1 11-07-1996
			WO 9620964 A1 11-07-1996
			WO 9621167 A1 11-07-1996
			WO 9620795 A1 11-07-1996
			CN 1171798 A 28-01-1998
			CN 1173227 A 11-02-1998
			CN 1173148 A 11-02-1998
			CN 1174525 A 25-02-1998
			CZ 9702061 A3 15-10-1997
			DE 59504366 D1 07-01-1999
			DE 59505153 D1 01-04-1999
			DE 59506915 D1 28-10-1999
			DE 69509801 D1 24-06-1999
			DE 69509801 T2 14-10-1999
			DK 800657 T3 09-08-1999
			DK 793541 T3 10-04-2000
			DK 808222 T3 29-11-1999
			WO 9620796 A1 11-07-1996
			EP 0800541 A1 15-10-1997
			EP 0800657 A1 15-10-1997
			EP 0793541 A1 10-09-1997
			EP 0808222 A1 26-11-1997
			ES 2128110 T3 01-05-1999
			ES 2125676 T3 01-03-1999
			ES 2138246 T3 01-01-2000
			ES 2134514 T3 01-10-1999
			FI 972611 A 18-06-1997
			FI 972699 A 22-08-1997
			FI 972737 A 27-08-1997
			FI 972738 A 30-06-1997
			GR 3029377 T3 28-05-1999
			GR 3030994 T3 31-12-1999
WO 0158971	A	16-08-2001	AU 4236501 A 20-08-2001
			BR 0108155 A 21-01-2003
			CA 2396806 A1 16-08-2001
			CN 1398205 T 19-02-2003
			WO 0158971 A2 16-08-2001
			EP 1255616 A2 13-11-2002
			JP 2003522021 T 22-07-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11133

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0158971	A	US 2003129322 A1	10-07-2003
WO 0024527	A	04-05-2000	
		AT 258467 T	15-02-2004
		AU 756047 B2	02-01-2003
		AU 1041000 A	15-05-2000
		BR 9914847 A	10-07-2001
		CA 2348378 A1	04-05-2000
		CN 1325327 T	05-12-2001
		CZ 20011444 A3	12-09-2001
		DE 59908436 D1	04-03-2004
		WO 0024527 A1	04-05-2000
		EP 1135219 A1	26-09-2001
		JP 2002528568 T	03-09-2002
		SK 5642001 A3	11-09-2001
		US 6548121 B1	15-04-2003

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

International Aktenselchen

PCT/EP 03/11133

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B05D3/06 B05D3/14 C08J7/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B05D C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 099 122 A (CHABRECEK PETER ET AL) 8. August 2000 (2000-08-08) Spalte 2, Zeile 35 -Spalte 3, Zeile 57 Spalte 21, Zeile 1-46; Ansprüche 10,11	1-26
X	WO 01 58971 A (CIBA SC HOLDING AG ;BAUER MICHAEL (DE); KUNZ MARTIN (DE)) 16. August 2001 (2001-08-16) Seite 3-10 Seite 15-25	1-25
X	WO 00 24527 A (MISEV LJUBOMIR ;CIBA SC HOLDING AG (CH); BAUER MICHAEL (DE); KUNZ) 4. Mai 2000 (2000-05-04) Seite 22-28; Anspruch 1	1-25

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Connor, M

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11133

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6099122 A	08-08-2000	AT 176915 T	15-03-1999
		AT 173742 T	15-12-1998
		AT 184812 T	15-10-1999
		AT 180185 T	15-06-1999
		AU 4251496 A	24-07-1996
		AU 692979 B2	18-06-1998
		AU 4251596 A	24-07-1996
		AU 701751 B2	04-02-1999
		AU 4251696 A	24-07-1996
		AU 698098 B2	22-10-1998
		AU 4387496 A	24-07-1996
		BR 9510122 A	30-12-1997
		BR 9510292 A	11-11-1997
		BR 9510415 A	19-05-1998
		BR 9510434 A	13-10-1999
		CA 2208710 A1	11-07-1996
		CA 2208967 A1	11-07-1996
		CA 2208977 A1	11-07-1996
		CA 2208996 A1	11-07-1996
		WO 9620964 A1	11-07-1996
		WO 9621167 A1	11-07-1996
		WO 9620795 A1	11-07-1996
		CN 1171798 A	28-01-1998
		CN 1173227 A	11-02-1998
		CN 1173148 A	11-02-1998
		CN 1174525 A	25-02-1998
		CZ 9702061 A3	15-10-1997
		DE 59504366 D1	07-01-1999
		DE 59505153 D1	01-04-1999
		DE 59506915 D1	28-10-1999
		DE 69509801 D1	24-06-1999
		DE 69509801 T2	14-10-1999
		DK 800657 T3	09-08-1999
		DK 793541 T3	10-04-2000
		DK 808222 T3	29-11-1999
		WO 9620796 A1	11-07-1996
		EP 0800541 A1	15-10-1997
		EP 0800657 A1	15-10-1997
		EP 0793541 A1	10-09-1997
		EP 0808222 A1	26-11-1997
		ES 2128110 T3	01-05-1999
		ES 2125676 T3	01-03-1999
		ES 2138246 T3	01-01-2000
		ES 2134514 T3	01-10-1999
		FI 972611 A	18-06-1997
		FI 972699 A	22-08-1997
		FI 972737 A	27-08-1997
		FI 972738 A	30-06-1997
		GR 3029377 T3	28-05-1999
		GR 3030994 T3	31-12-1999
WO 0158971 A	16-08-2001	AU 4236501 A	20-08-2001
		BR 0108155 A	21-01-2003
		CA 2396806 A1	16-08-2001
		CN 1398205 T	19-02-2003
		WO 0158971 A2	16-08-2001
		EP 1255616 A2	13-11-2002
		JP 2003522021 T	22-07-2003

INTERNATIONALE RESEARCHERBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/11133

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0158971	A	US 2003129322 A1	10-07-2003
WO 0024527	A	04-05-2000	
		AT 258467 T	15-02-2004
		AU 756047 B2	02-01-2003
		AU 1041000 A	15-05-2000
		BR 9914847 A	10-07-2001
		CA 2348378 A1	04-05-2000
		CN 1325327 T	05-12-2001
		CZ 20011444 A3	12-09-2001
		DE 59908436 D1	04-03-2004
		WO 0024527 A1	04-05-2000
		EP 1135219 A1	26-09-2001
		JP 2002528568 T	03-09-2002
		SK 5642001 A3	11-09-2001
		US 6548121 B1	15-04-2003